

3P014

NO₃ および NO₂ の超高分解能レーザー分光と磁場効果
(神戸大院・理¹、京都大院・理²、広島市立大院・情報³、総研大⁴)
○多田 康平¹、笠原 俊二¹、馬場 正昭²、石渡 孝³、廣田 榮治⁴

【序】硝酸ラジカル(NO₃)は夜間の大気中の化学反応において重要な反応中間体であり、実験・理論の両面から数多くの研究がなされている[1]。NO₃には電子基底状態 X^2A_2' の近傍に、ふたつの電子励起状態 A^2E' 、 B^2E' が存在することが知られ、これらは互いに相互作用していることから、NO₃ は状態間相互作用の解明のためのモデル分子としても注目されている。近赤外領域に存在する $A-X$ 遷移は光学禁制遷移であるものの、高分解能スペクトルが観測され、回転解析から振電相互作用についての知見も得られている。一方、可視領域に存在する $B-X$ 遷移は光学許容遷移であり強度の大きい吸収帯として観測されるが、未だ回転構造が解明されていない状況であった[2]。そこで本研究では、NO₃ の $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドと帰属されている領域(15080 – 15135 cm⁻¹)について回転線まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。さらに回転線を確実に帰属することを目的に、外部磁場による回転線の変化も観測した結果、一部の回転線について帰属を行うことができた。我々は NO₃ の生成に N₂O₅ の熱分解反応: N₂O₅ → NO₃ + NO₂ を利用しているが、観測領域に弱いながらも NO₂ の $A^2B_2-X^2A_1$ 遷移の振電バンドが存在することが報告されていることから[3]、確認のために NO₂ のみをサンプルとして 15100 cm⁻¹ 付近の振電バンドについても超高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。

【実験】光源には Nd³⁺: YVO₄ レーザー(Spectra Physics, Verdi-V10)励起の単一モード波長可変色素リングレーザー(Coherent, CR699-29、色素 DCM、線幅 1 MHz)を用いた。-5 °Cにおいて N₂O₅ 蒸気と He ガスの混合気体をパルスノズル(φ 0.8 mm)から高真空チャンバー内に噴出させた。パルスノズル直下にヒーター(φ 1 mm、長さ 20 mm)を設置し、約 300 °Cに加熱することで、N₂O₅ の熱分解反応: N₂O₅ → NO₃ + NO₂ によって NO₃ を生成した。生成した NO₃ はスキマー(φ 1 mm)およびスリット(幅 1 mm)に通すことで並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光を直交させることで気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑え、超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。その際、球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡を分子線とレーザー光の交点に設置し、励起分子からの蛍光の検出効率を高めた(図 1)。また、同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンから、レーザー光の絶対波数を ±0.0001 cm⁻¹ の精度で決定した。さらに電磁石を用いて、回転線の Zeeman 分裂についても観測した。

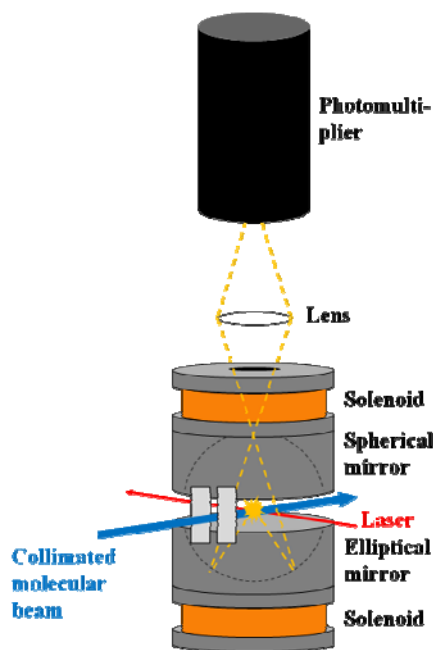


図 1. 実験配置図(検出系)

【結果と考察】分子線・レーザー交差法により、 NO_3 の $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移 $0-0$ バンドと帰属されている領域($15080 - 15135 \text{ cm}^{-1}$)について超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測されたスペクトルは非常に複雑で、規則性はあまり見出されなかった。これは、 $B(v=0)$ 状態が周囲の振電状態と相互作用して回転構造が複雑になっていることを示唆している。最大 75 G の外部磁場を印加しての回転線のZeeman分裂の観測と、 $X(v=0)$ 状態の分子定数[4]から計算した

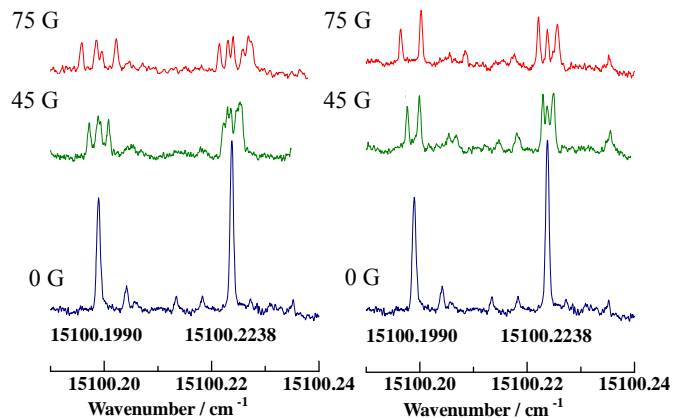


図 2. NO_3 の回転線の Zeeman 分裂 (左: σ -pump ($H \perp E$)での Zeeman 分裂、右: π -pump ($H // E$)での Zeeman 分裂)

combination difference により、一部の回転線の帰属を行った。例として、 $15100.1990 \text{ cm}^{-1}$ と $15100.2238 \text{ cm}^{-1}$ に観測された強度の大きな回転線のペアと、その Zeeman 分裂の様子を図 2 に示す。これらの回転線のエネルギー差: 0.0248 cm^{-1} は $X(v=0)$ 状態の $K=0, N=1$ のふたつのスピン副準位($J=1/2, 3/2$)の間隔と一致しているとともに、特徴的な Zeeman 分裂も観測されたことから、これらの回転線をそれぞれ ${}^1R_0(1/2)$ 、 ${}^1Q_0(3/2)$ と帰属することができた。このようにして幾つかの回転線の帰属を行った結果、観測している領域には複数の振電バンドが存在していることを見出した。

我々は N_2O_5 の熱分解反応: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ を利用して分光実験を行っており、 NO_3 の生成の際に等量の NO_2 も生成することから、 NO_3 と NO_2 の蛍光励起スペクトルを同時に観測している可能性があった。実際、 NO_2 の $A^2B_2 - X^2A_1$ 遷移の振電バンドが 15100 cm^{-1} 付近に複数存在することが報告されている[3]。そこで、 NO_2 分子線について 15100 cm^{-1} 付近に存在する NO_2 の振電バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。その結果、この領域の NO_2 の回転線の強度は NO_3 の回転線の強度に比べて非常に弱く、 N_2O_5 の熱分解反応を利用して観測したスペクトルには NO_3 の回転線のみが現れていることを確認することができた。さらに NO_2 の 15100 cm^{-1} 付近の複数のバンドと 15435 cm^{-1} バンドについて電子遷移を超微細構造線まで分離して観測することによって、以前の報告よりも精度よく回転定数や微細相互作用定数を決定するとともに、新たに超微細相互作用定数を決定することができた。また、回転線の強度分布の比較から NO_3 の回転温度を約 40 K と見積もった。現在、 NO_3 についてさらに高磁場での Zeeman 分裂の観測を試みており、さらに多くの回転線を確実に帰属して状態間相互作用についての知見を得ることを目指して研究を進めている。

【References】

- [1] R. P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1 – 203 (1991)
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 297 – 302 (1996)
- [3] R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4977 – 4989 (1975)
- [4] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, *Chem. Phys.*, **231**, 193 – 198 (1998)